

PTO 01-2063

International Patent Application  
No. WO 94/20674 A1

CHEMICAL PAPER PULP DELIGNIFICATION METHOD

Johan Devenyns et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. APRIL 2001  
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

INTERNATIONAL PATENT OFFICE  
WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY

International patent published on  
the basis of the Patent Cooperation Treaty (PCT)

INTERNATIONAL PUBLICATION NO. WO 94/20674 A1

International Patent Classification<sup>5</sup>: D 21 C 9/16  
9/10

International Filing No.: PCT/EP94/00546

International Filing Date: February 24, 1994

International Publication Date: September 15, 1994

Priority

Date: March 2, 1993  
Country: BE  
No.: 9300196

CHEMICAL PAPER PULP DELIGNIFICATION METHOD

[Procédé pour la délignification d'une pâte à papier chimique]

Inventor and Inventor/Applicant  
(only for US):

Johan Devenyns [BE/BE], et al.

Patent applicant (for all  
Designated States other than US):

SOLVAY INTEROX S.A. [BE/BE]

Designated Contracting States:

AU, BB, BG, BR, BY, CA, CZ, FI,  
JP, KR, KZ, LK, LV, MG, MN,  
MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SK,  
UA, US, UZ, European Patent (AT,  
BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI  
Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

Published\*

With international search report.

\* \* \*

The invention concerns a method for the delignification of a chemical paper pulp.

/1\*

It [a method] is known to treat processed chemical paper pulps obtained by boiling cellulose substances in the presence of chemical reagents by means of a sequence of delignification and bleaching treatment steps involving the use of oxidizing chemical products. The first step of a conventional sequence for bleaching chemical pulp has the objective of perfecting the delignification of the processed pulp after the boiling operation. This first delignification step is traditionally carried out by treating the unprocessed pulp with chlorine in an acidic medium or by a combination of chlorine-chlorine dioxide, in a mixture or in a sequence, so as to react with the residual lignin of the pulp and obtain chlorolignins which can be extracted from the pulp by solubilization of these chlorolignins in an alkaline medium in a subsequent treatment step.

For various reasons, it has been shown to be useful, in certain situations, to be able to replace this first delignification step by a treatment which no longer requires a chlorinated reagent.

It has already been proposed to treat a kraft pulp by a first step with oxygen, followed by a treatment step with a sequestering agent for metal ions, and then by a third step with alkaline hydrogen peroxide (European Patent Application No. EP-0512590 in the name of EKA Nobel). An identical sequence has also been proposed in which a second step is carried out with alkaline hydrogen peroxide ("Preprints of the International Pulp Bleaching Conference," "Production of Bleached Chemical Pulp in the Future," Stockholm, June 11-14, 1991, Vol. 3, pp. 23-33, J. Basta et al., "Reducing Levels of AOX—Part 3—Lowering of Kappa No. Prior to ClO<sub>2</sub> Bleaching").

/2

The pulps obtained after carrying out these known methods are, however, not sufficiently delignified to allow the replacement of the delignified pulps by chlorinated reagents. In addition, they present a degree of whiteness that is lower than that of pulps treated by chlorinated reactants.

The invention is intended to overcome these drawbacks of the known methods by supplying a method that carries out an effective delignification of the processed chemical pulp that in turn allows the obtaining of pulps presenting high intrinsic qualities without requiring the use of chlorinated reactants.

---

\*[Number in the right margin indicates pagination in the original.]

To this effect, the invention concerns a method for the delignification of a chemical paper pulp by means of a sequence of treatment steps that are free of chlorinated reagents, according to\* which one uses reagents chosen from oxygen, sequestering agents for metal ions, and hydrogen peroxide, characterized in that the sequence comprises the following successive steps:

O Q P Å

where O denotes an oxygen treatment step,

Q denotes a step of decontamination of the pulp of its metal ions,

P denotes an alkaline hydrogen peroxide treatment step, and

Å denotes a peroxy acid treatment step.

According to the invention, the term "chemical paper pulp" denotes pulp that has been subjected to a delignification treatment in the presence of chemical reactants, such as sodium sulfide in an alkaline medium (kraft boiling or boiling with sulfate), sulfurous anhydride or a metal salt of sulfurous anhydride in an acid medium (boiling with sulfite or bisulfite). The semichemical pulps including those for which the cooking is carried out with a sulfurous acid salt in a neutral medium (boiling with neutral sulfite, also called NSSC boiling) can also be bleached by the method according to the invention, as well as the pulps obtained by methods using solvents, such as the Organosolv, Alcell®, Organocell® and Asam pulps described in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> edition, Vol. A18, 1991, pp. 568 and 569.

/3

The invention refers, in particular, to pulps that have been subjected to kraft boiling. All the woods used for the production of chemical pulps are suitable for carrying out the method of the invention and in particular, those used for kraft pulps, namely resinous wood, such as, for example, the different species of pine and fir, and wood from deciduous trees, such as, for example, beech, oak, eucalyptus and yoke elm.

According to the invention, the first step of the treatment sequence is an oxygen step (step O). This oxygen step is carried out by bringing the pulp into contact with gaseous oxygen at a pressure of 20-1000 kPa in the presence of an alkaline compound in a quantity such that the weight of the alkaline compound with reference to the weight of the dry pulp is 0.5-5%. The temperature of the oxygen step in general must be greater than 70°C, and preferably 80°C. It is also suitable for this temperature to be usually less than 130°C, and preferably less than 120°C. The duration of the oxygen treatment must be sufficient so that the reaction of the oxygen with the lignin contained in the pulp is complete. However, it must not exceed by too much this reaction time, because it would result in the negative effect of inducing degradations in the

structure of the cellulose chains of the pulp. In practice, it is greater than 30 min, and preferably greater than 40 min. Usually, it is also less than 120 min, and preferably, less than 80 min. The treatment of the pulp with oxygen can also be carried out in the presence of an agent that protects the cellulose, such as soluble magnesium salts, organic sequestering agents, such as polycarboxylic or phosphonic acids. Magnesium salts are preferred; in particular, heptahydrated magnesium sulfate used in the amount of 0.02-1 wt% with reference to the dry pulp.

The consistency of the pulp during step O generally is not less than 8 wt% of the dry matter content, and preferably, not less than 10%. This consistency usually does not exceed 30 wt% of the dry matter content, and preferably, it does not exceed 25%. /4

In a variant, the step O can also be carried out in the presence of hydrogen peroxide (step Op). The quantity of hydrogen peroxide which one can incorporate in step O is generally not less than 0.2 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> per 100 g dry pulp, and usually, not less than 0.5 g. Similarly, 2.5 g of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> per 100 g of dry pulp, and, usually, 2 g are not exceeded.

According to the invention, the second treatment step is a step of decontamination of the pulp of its metal ions (step Q). According to the invention, step Q consists in treating the pulp with at least one sequestering agent, such as an inorganic phosphate or polyphosphate, such as, for example, a pyrophosphate or a metaphosphate of an alkali metal, an organic polycarboxylate or aminopolycarboxylate, such as, for example, tartaric acid, citric acid, glutonic acid, diethylenetriaminepentaacetic acid, cyclohexanediarninetetraacetic acids, and their salts, poly- $\alpha$ -hydroxyacrylic acid and its salts, or an organic polyphosphonate, such as ethylenediaminetetramethylenephosphonic acid, diethylenetriaminepenta(methylenephosphonic) acid, cyclohexanediarninetetramethylenephosphonic acid, and their salts. Diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) yielded excellent results.

In a variant, step Q can also consist of a treatment with an acid which is free of a sequestering agent. The term "acid" denotes the anhydrides or the inorganic acids, such as the sulfurous anhydride and sulfuric acid, sulfurous acid, hydrochloric acid, and nitric acid, or their acid salts, as well as organic acids, such as the carboxylic or phosphonic acids, or their acid salts. The sulfurous anhydride or the bisulfites of an alkali or alkaline-earth metal are very suitable. The term bisulfite denotes the acid salts of sulfurous acid having the formula Me(HSO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, in which Me represents a metal atom having a valence of n, where n is a whole number equal to 1 or 2. /5

When a sequestering agent is present, one can also add a small quantity of acid in step Q.

The quantity of acid to be used depends on the wood and the quantity of metal impurities it contains. In general, a quantity of acid is used such that the pH of the pulp is less than approximately 5, and, preferably, approximately 5.5. Similarly, the quantity of acid is often adjusted so that the pH does not exceed 7, and, preferably, 6.5. When the step Q is free of

sequestering agent, the pH is regulated so as to make the medium appreciably more acidic, that is less than a pH of 5, and preferably less than 4.5. In general, one should avoid decreasing the pH below 2.0 and, preferably, below a pH of 2.5, in order not to degrade the pulp.

When the sequestering agent is present, it is generally used in step Q in a quantity of less than 1.5 g of sequestering agent per 100 g dry pulp. Usually, this quantity is less than 1.0 g sequestering agent per 100 g dry pulp.

In general, step Q is carried out at a pressure which is close to atmospheric pressure, and at a sufficiently high temperature to ensure effective consumption of the acid and/or the sequestering agent while, at the same time, the temperature must not be excessively high to prevent degradation of the cellulose and it must not have a negative impact on the energy cost of the heating means used in said step. In practice, a temperature of at least 40°C and, preferably, at least 50°C is very suitable. Similarly, it is advantageous for the temperature not to exceed 100°C, preferably, 90°C. The best results were obtained at approximately 60°C.

The duration of step Q must be sufficient to ensure a complete reaction. Although longer durations have no influence on the delignification rate of the pulp, or on its intrinsic resistance qualities, it is not recommended to prolong the duration of the reaction beyond the duration required for completion of the reaction to limit the costs of investment and the energy costs for heating the pulp. In practice, the duration of the preliminary treatment can vary within large proportions, depending on the equipment used, the choice of acid, temperature and pressure, for example, from approximately 15 min to several hours. Durations of at least 10 min, and, preferably, at least 15 min are generally sufficient. Similarly, it is important that the durations of the preliminary treatment do not exceed 60 min and, preferably, 40 min. A duration of approximately 30 min yielded excellent results. /6

Step Q is generally carried out at a consistency of the pulp of at least 2 wt% dry matter content and, preferably, at least 2.5 wt% dry matter content. Usually, this consistency does not exceed 15%, preferably 10%. The consistency of approximately 3% dry matter content yielded excellent results.

According to the invention, the third treatment step is a step with alkaline hydrogen peroxide (step P). The nature of the alkali must be such that it presents a good extraction effectiveness of the oxidized lignin while at the same time having good solubility. An example of such an alkali is sodium hydroxide in an aqueous solution. The quantity of alkali to be used must be sufficient to maintain the pH above 10, preferably above 11. The quantity of alkali must be adjusted to ensure the complete consumption of the peroxide at the end of the reaction. In practice, quantities of alkali between 1 and 3 g alkali per 100 g dry pulp are very suitable. In addition to these quantities of alkali, a quantity of hydrogen peroxide is used which is greater than 0.3 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/100 g dry pulp, and, preferably, greater than 0.5 g/100 g dry pulp. It is also

suitable for the quantities of hydrogen peroxide to be generally less than 5.0 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/100 g dry pulp, and, preferably, less than 4.0 g/100 g dry pulp.

The temperature of step P must be adjusted so that it remains equal to at least 50°C, preferably, 70°C. It also must not exceed 100°C, and preferably, it must not exceed 95°C. A temperature of 90°C yielded excellent results. /7

The duration of step P must be sufficient so that the bleaching reaction is as complete as possible. However, it cannot exceed this reaction time by much because otherwise it has the negative effect of introducing a decrease in the whiteness of the pulp. In practice, it is fixed at a value of at least 60 min and, preferably, at least 90 min. It must also usually not exceed 600, and, preferably, 500 min. A combination of temperature and duration conditions of approximately 90°C and approximately 120 min yielded good results.

The consistency of step P is generally chosen to be less than or equal to 40 wt% dry matter content and, preferably less than or equal to 30% dry matter content. It is often not less than 5% and, preferably, not less than 8%. A consistency of 10% yielded good results.

An interesting variant of the method according to the invention consists of introducing, in step P, gaseous oxygen in a mixture with hydrogen peroxide (step Po or Op).

According to the invention, the fourth step of the treatment sequence is a peroxy acid step (step Å). The term "peroxy acid" denotes all the acids which comprise in their molecule at least one-O-O-H perhydroxyl group, or an ammonium salt, or any metal salt, of this acid. The peroxy acid according to the invention can belong, equally, to the family of inorganic or organic peroxy acids.

According to a first variant of the invention, the peroxy acid is an inorganic peroxy acid. The inorganic peroxy acids according to the invention can comprise one or more perhydroxyl groups. Inorganic peroxy acids comprising a single perhydroxyl group are preferred. Examples of such inorganic peroxy acids are sulfuric peroxy acid, selenic peroxy acid, telluric peroxy acids, the phosphoric peroxy acids, arsenic peroxy acid, and silicic peroxy acid. Good results have been obtained with monoperoxysulfuric acids.

When the inorganic peroxy acid is monoperoxysulfuric acid, it is preferred to use an aqueous solution of Caro's acid, which generally contains hydrogen peroxide in a small quantity and a large excess of sulfuric acid in a mixture with the monoperoxysulfuric acid. Aqueous solutions containing 25-40% monoperoxysulfuric acid, 1-5 wt% hydrogen peroxide, and 40-60% sulfuric acid, are very suitable. However, it is recommended to maintain the content of hydrogen peroxide at a low value, compared to that of the monoperoxysulfuric acid, preferably at the value for which the ratio by weight of peroxy monosulfuric acid/hydrogen peroxide is greater than 10, in order to preserve the mechanical properties of the treated pulp. /8

According to a second variant of the invention, the peroxy acid is an organic peroxy acid. The organic peroxy acids according to the invention are selected from performic acid and from the aliphatic or aromatic peroxy acids.

When the organic peroxy acid is an aliphatic peroxy acid, it is selected from the peroxy acids comprising one to three groups of percarboxylic groups.

The aliphatic peroxy acids comprising a single percarboxylic group generally comprise a straight or branched saturated alkyl chain having fewer than 11 carbon atoms and, preferably, fewer than 6 carbon atoms. Examples of such peroxy acids are peroxyacetic acid, peroxypropanoic acid, the peroxybutanoic and the peroxy-pentanoic acids. Peroxyacetic acid is particularly preferred because of its effectiveness and the relative simplicity of the methods for its preparation.

The aliphatic peroxy acids comprising two and three percarboxylic groups are selected from the carboxylic di- and triperoxy acids comprising a straight or branched alkyl chain having at least 16 carbon atoms. In the case of the diperoxy acids, it is preferred that the two percarboxylic groups replace carbon atoms located in the alpha-omega position with respect to one another. Examples of such diperoxy acids are 1,6-diperoxyhexanedioic acid, 1,8-diperoxyoctanedioic acid, and 1,10-diperoxydecanedioic acid, and 1,12-diperoxydodecanedioic acid. An example of a triperoxy acid is triperoxycitric acid.

/9

The aromatic peroxy acids are selected from those that comprise at least one peroxy-carboxylic group per benzene ring. It is preferred to choose the aromatic peroxy acids that comprise only a single peroxy-carboxylic group per benzene ring. An example of such an acid is peroxybenzoic acid.

Another variant of the method according to the invention consists in choosing an organic peroxy acid substituted by any organic functional substituent. The term "organic functional substituent," denotes a functional group such as the carbonyl group (ketone, aldehyde or carboxylic acid), the alcohol groups, the groups containing nitrogen, such as the nitrile, nitro, amine and amide groups, the groups containing sulfur, such as the sulfo and mercapto groups.

Mixtures of different inorganic and/or organic peroxy acids are also well suited.

The peroxy acid can be used, equally, in the state of a solution of peroxy acid, or in the form of a solution of an ammonium, alkali metal or alkaline-earth metal salt of this peroxy acid. The term "solution" denotes a solution in water or in an organic solvent. The mixtures of organic solvents are also suitable for the dissolution of the peroxy acids according to the invention, as well as mixtures of water with one or more water-miscible organic solvents. The aqueous solutions are preferred.

The quantity of peroxy acid to be used in step A can vary within a broad range. It depends on the wood used and the effectiveness of the preceding cooking and delignification. In



practice, one generally uses a quantity of peroxy acid which is not less than 0.2 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> equivalent per 100 g dry pulp, and, preferably, not less than 0.5 g/100 g dry pulp. The term "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> equivalent" denotes the quantity of hydrogen peroxide that contains an identical quantity of active oxygen. Usually, a quantity of peroxy acid of 3 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> equivalent per 100 g dry pulp, and, preferably, 2 g of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> equivalent/100 g of dry not pulp, is not exceeded.

/10

The peroxy acid treatment step Å can also be carried out in the presence of one or more additives which are compatible with the peroxy acids, such as, for example, surfactants, peroxy acid stabilizers, inhibitors of the depolymerization of the cellulose fibers, and corrosion inhibitors. Examples of such additives are the anionic surfactants, the nonionic surfactants, the soluble Mg salts, and the sequestering agents for metal ions. As a general rule, when the latter are present, the quantity of these additives used must not exceed 3 g per 100 g dry pulp, and, preferably, it must not exceed 2.5 g per 100 g dry pulp.

The peroxy acid treatment step Å according to the invention can be carried out within a broad range of temperatures. In general, the peroxy acid treatment is carried out at a temperature of at least 40°C, preferably at least 60°C. Similarly, this temperature generally does not exceed 100°C, and, preferably, it does not exceed 95°C. A temperature of 90°C has led to good results.

In general, the treatment with the organic peroxy acid is carried out at atmospheric pressure. The duration of this treatment depends on the temperature and the wood species which was used to prepare the pulp, as well as on the effectiveness of the cooking and of the preceding steps. Durations between approximately 60 min and approximately 500 min are well suited. A duration of 120 min yielded excellent results.

The pH of the peroxy acid treatment step Å can be either within the acidic or alkaline pH range. However, it is preferred to use moderately acidic pH values. In practice, it is preferred to fix the initial pH at a value of at least 3.5. In general, an initial pH of 5 is not exceeded. An initial pH of 4 has led to good results.

The consistency of the pulp of the peroxy acid treatment step Å is generally chosen to be less than or equal to 40 wt% dry matter content and, preferably, 30 wt% dry matter content. Often it is not less than 5 wt%, and, preferably, not less than 8 wt%. A consistency of 10 wt% has yielded good results.

/11

However, it can be advantageous, in a variant, to use, prior to the sequence of treatment steps according to the invention, at least one washing, or a decontaminating, pretreatment step using an aqueous acidic solution and/or a solution of a sequestering agent for metal ions (step Q). This washing or this step has the purpose of extracting impurities which are present in the pulp in the form of metal ions and which are harmful for the proper course of the bleaching and/or delignification. All the inorganic or organic acids used in an aqueous solution, alone or in a

mixture, are suitable. The strong inorganic acids, such as, for example, sulfuric acid or hydrochloric acid, are well suited.

It is advantageous for the washing or the acidic decontaminating pretreatment to be carried out in the presence of a sequestering agent for metal ions. For this purpose, the organic acids of the class of the amino polycarboxylic acids or the aminopolyphosphonic acids, or their alkali metal salts, as well as the mixtures of these acids or their salts with the above-mentioned strong inorganic acids, are particularly well suited. Examples of adequate aminopolycarboxylic acids are diethylenetriaminepentaacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), cyclohexanediaminetetraacetic acid (CDTA) and nitrilotriacetic acid (NTA). Diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) is preferred. Examples of aminopolyphosphonic acids are diethylenetriaminepenta(methylenephosphonic) acid (DTPMPA), ethylenediaminetetra(methylenephosphonic) acid (EDTMPA), cyclohexanediaminetetramethylenephosphonic acid (CDTMPA) and nitrilotri(methylenephosphonic) acid. DTPMPA is preferred.

The operating conditions of the decontaminating pretreatment are not critical. They must be determined in each particular case as a function of the paper pulp used, and as a function of the apparatus in which the treatment is carried out. In general, it is suitable to fix the choice of the acid and the quantity used to produce a pH in the medium of less than 7, for example, a pH of approximately 1-6.5. A particularly advantageous pH range is approximately 3.0-6.0. The temperature and the pressure are not critical; ambient temperature and atmospheric pressure are generally well suited. The duration of the pretreatment can vary within broad ranges depending on the equipment used, the choice of acid, temperature and pressure, for example, it can range from approximately 15 min to several hours.

/12

According to the invention, it is also possible to use, after the sequence of treatment steps, an additional delignification step with alkaline extraction by means of a hydroxide or a carbonate of an alkali or alkaline-earth metal (step E). It is also possible to use, after said sequence, a hydrogen peroxide step (step P). In addition, it is possible to use after said sequence, a step of alkaline extraction reinforced with hydrogen peroxide (step Ep), with oxygen (step Eo), or with two reactants oxygen and hydrogen peroxide at the same time (step Eop).

When the goal is to obtain a delignified paper pulp which has been bleached to high levels of whiteness, it is also possible, in a variant, to complete the delignification method according to the invention by one or more bleaching steps in which one uses known reagents selected from hydrogen peroxide, chlorine dioxide, and sodium hypochlorite.

The method according to the invention applies to the delignification of any type of chemical pulp. It is well suited for the delignification of kraft pulps and sulfite pulps. It is particularly well adapted to the treatment of kraft pulps.

The following examples are given for the purpose of illustrating the invention, without limiting its extent.

Examples 1R and 2R (not according to the invention)

A sample of a resinous pulp which has been subjected to kraft boiling (initial whiteness 27.9° ISO measured according to the standard ISO 2470 (1977)), having a kappa index of 26.7 measured according to the standard SCAN C1-59 (1959) and a polymerization degree of 1680 expressed by the number of glucose units and measured according to the standard SCAN C15-62 (1962), was treated by a sequence of two steps starting with a pressurized gaseous oxygen step (step O), followed by a step with diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) in an acidic medium (step Q).

/13

The operating conditions of the first two steps which are common to the two examples 1R and 2R were the following:

First step: oxygen step (step O)

Pressure, kPa:	600
NaOH content, g/100 g dry pulp:	4
MgSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O content, g/100 g dry pulp:	0.5
Temperature, °C	120
Duration, min:	60
Consistency, wt% dry matter:	12

Second step: step with DTPA (step Q):

DTPA content, g/100 g dry pulp:	0.5
Temperature, °C:	60
Duration, min:	30
Consistency, wt% dry matter:	3

Then a treatment was carried out using the same quantity of hydrogen peroxide applied in a single step (Example 1R) or in two successive steps (Example 2R).

	Example 1R	Example 2R
Third step: hydrogen peroxide step (step P):		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> content, g/100 g dry pulp:	4	2
NaOH content, g/100 g dry pulp	3.2	2.2
Temperature, °C	90	90
Duration, min	120	120
Consistency, wt% dry matter:	10	10
Fourth step: hydrogen peroxide step (step P):		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> content, g/100 g dry pulp:		2

NaOH content, g/100 g dry pulp	2.2
Temperature, °C	90
Duration, min	120
Consistency, wt% dry matter:	10

/14

At the end of the treatment, the kappa index of the pulp obtained was measured, as well as its degree of polymerization and its whiteness.

The results obtained are given in the following table:

Example No.	Final whiteness °ISO	Kappa index	Final DP
1R	76.5	6.3	1050
2R	77.6	5.7	990

#### Examples 3 and 4: (according to the invention)

Example 2R was reproduced, except that in the fourth step the hydrogen peroxide was replaced by peroxyacetic acids (Example 3) or by monoperoxysulfuric acid (Caro's acid, Example 4). The operating conditions of temperature, duration and consistency were the same as in steps 3 and 4 of Example 2R. The initial pH of the fourth step was 4 in each one of the two Examples 3 and 4.

The quantities of reagent used were the following:

	Example 3	Example 4
CH <sub>3</sub> -CO <sub>3</sub> H content, g/100 g dry pulp:	2.24	-
H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub> content, g/100 g dry pulp:	-	3.35
DTPMPNa <sub>7</sub> content, g/100 g dry pulp:	1.0	-
MgSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O content, g/100 g dry pulp:	-	0.5

where DTPMPNa<sub>7</sub> represents the heptasodium salt of diethylenetriaminepenta(methylenephosphonic) acid.

The CH<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>H and H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> contents of 2.24% and 3.35%, respectively, represent an active oxygen quantity equivalent to 1 % hydrogen peroxide, or half the quantity introduced in the fourth step of Example 2R.

The Caro's acid used in Example 4 was an aqueous solution containing 28.3 wt% monoperoxysulfuric acid, 1.1 wt% hydrogen peroxide, and 57.8 wt% sulfuric acid.

/15

The results obtained were:

Example No.	Nature of the peracid	Final pH	Final whiteness °ISO	Final kappa index	Final DP
-------------	-----------------------	----------	----------------------	-------------------	----------

3	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	3.5	75.8	3.4	1090
4	H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	2.5	71.0	3.4	1010

Examples 5 and 6: (according to the invention)

The pulp obtained in Examples 3 and 4 was subjected to a fifth step of alkaline extraction in the presence of 1.7% NaOH and 1% hydrogen peroxide.

The results obtained are the following:

Example No.	Final whiteness °ISO	Final kappa index	Final DP
5	85.1	2.1	1020
6	83.8	2.4	910

The total quantity of oxidizing reagents used in the sequences of the Examples 1R, 2R, 5, and 6 correspond to the same quantity of active oxygen equivalent to 4 g hydrogen peroxide per 100 g dry pulp. One can see that the sequences 5 and 6 according to the invention allow for the obtaining of a pulp with better delignification, higher whiteness, and degree of polymerization comparable to those of the sequences O Q P and O Q P P of the prior art.

Claims

1. Method for the delignification of a chemical paper pulp by means of a sequence of treatment steps which are free of chlorinated reagents in which one uses reagents chosen from oxygen, sequestering agents for metal ions, and hydrogen peroxide, characterized in that said sequence comprises the following successive steps:

/16

O Q P Å

where O denotes an oxygen treatment step,

Q denotes a step of decontamination of the pulp of its metal ions,

P denotes an alkaline hydrogen peroxide treatment step, and

Å denotes a peroxy acid treatment step.

2. Method according to Claim 1, characterized in that the peroxy acid is an inorganic peroxy acid.

3. Method according to Claim 1, characterized in that the peroxy acid is an organic peroxy acid.

4. Method according to Claim 2, characterized in that the inorganic peroxy acid is monoperoxysulfuric acid.

5. Method according to Claim 3, characterized in that the organic peroxy acid is peroxyacetic acid.

6. Method according to any one of Claims 1-5, characterized in that the first step with oxygen is carried out in the presence of hydrogen peroxide.

7. Method according to any one of Claims 1-6, characterized in that, prior to the oxygen treatment step, a preliminary treatment step is carried out with a sequestering agent of metal ions.

8. Method according to any one of Claims 1-7, characterized in that the sequence of treatment steps is followed by a step of alkaline extraction by means of a hydroxide or a carbonate of an alkali or alkaline-earth metal.

/17

9. Method according to Claim 8, characterized in that the alkaline extraction step is carried out in the presence of oxygen and/or hydrogen peroxide.

10. Method according to any one of Claims 1-9, characterized in that the sequence of delignification treatment steps is followed by one or more bleaching steps in which one uses known reagents selected from hydrogen peroxide, chlorine dioxide, and sodium hypochlorite.

11. Application of the method according to any one of Claims 1-10 to the delignification and the bleaching of kraft pulps and sulfite pulps.

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP94/00546

(22) Date de dépôt international: 24 février 1994 (24.02.94)

(30) Données relatives à la priorité: 9300196 2 mars 1993 (02.03.93) BE

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY INTEROX S.A. [BE/BE]; Rue du Prince-Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DEVENYNS, Johan [BE/BE]; Pronkerwilaan 30, B-1020 Bruxelles (BE). TROUGHTON, Nicholas, A. [GB/BE]; Boulevard Emile-Bockstael 67, B-1020 Bruxelles (BE). DESPREZ, François [FR/BE]; Rue Geleystsbeek 117, B-1180 Bruxelles (BE).

(74) Mandataires: DECAMPS, Alain etc.; Solvay S.A., Département de la Propriété Industrielle, 310, rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (BE).

(81) Etats désignés: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CZ, FI, JP, KR, KZ, LK, LV, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SK, UA, US, UZ, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: CHEMICAL PAPER PULP DELIGNIFICATION METHOD

(54) Titre: PROCEDE POUR LA DELIGNIFICATION D'UNE PATE A PAPIER CHIMIQUE

(57) Abstract

A chemical paper pulp delignification method comprising a series of chlorinated reagent-free steps, i.e. an oxygen treatment step, a pulp decontamination step using a metal ion sequestering agent, an alkaline hydrogen peroxide treatment step and a peroxyacid treatment step.

(57) Abrégé

Procédé pour la délignification d'une pâte à papier chimique au moyen d'une séquence d'étapes de traitement exempte de réactifs chlorés comportant, dans l'ordre, une étape de traitement à l'oxygène, une étape de traitement décontaminant de la pâte en ses ions métalliques, une étape au peroxyde d'hydrogène alcalin et une étape avec un peroxyacide.

O - Q - P - P<sub>A</sub>

Q = chelating or acid  
pH 5-7  
5.5-6.5

O - Q - P

## Pr cédé pour la délignification d'une pâte à papier chimique

L'invention concerne un procédé de délignification d'une pâte à papier chimique.

Il est connu de traiter les pâtes à papier chimiques écrues obtenues par cuisson de matières cellulosiques en présence de réactifs chimiques au moyen d'une séquence d'étapes de traitement délignifiant et blanchissant impliquant la mise en oeuvre de produits chimiques oxydants. La première étape d'une séquence classique de blanchiment de pâte chimique a pour objectif de parfaire la délignification de la pâte écrue telle qu'elle se présente après l'opération de cuisson. Cette première étape délignifiante est traditionnellement réalisée en traitant la pâte écrue par du chlore en milieu acide ou par une association chlore - dioxyde de chlore, en mélange ou en séquence, de façon à réagir avec la lignine résiduelle de la pâte et donner naissance à des chlorolignines qui pourront être extraites de la pâte par solubilisation de ces chlorolignines en milieu alcalin dans une étape de traitement ultérieure.

Pour des raisons diverses, il s'avère utile, dans certaines situations, de pouvoir remplacer cette première étape délignifiante par un traitement qui ne fasse plus appel à un réactif chloré.

On a déjà proposé de traiter une pâte kraft par une première étape à l'oxygène suivie d'une étape de traitement avec un séquestrant des ions métalliques et ensuite d'une troisième étape avec du peroxyde d'hydrogène alcalin (demande de brevet européen EP-0512590 au nom de EKA NOBEL). On a aussi proposé une séquence identique dans laquelle on effectue une deuxième étape au peroxyde d'hydrogène alcalin ("Preprints of the International Pulp Bleaching Conference", "Production of Bleached Chemical Pulp in the Future", Stockholm, 11-14 juin 1991, vol. 3, pages 23-33,



J. BASTA et al., "Reducing Levels of AOX - Part 3 - Lowering of Kappa No. Prior to ClO<sub>2</sub> Bleaching").

Les pâtes obtenues après mise en oeuvre de ces procédés connus ne sont cependant pas suffisamment délignifiées pour permettre le remplacement des pâtes délignifiées par des réactifs chlorés. De plus, elles présentent un niveau de blancheur inférieur aux pâtes traitées par les réactifs chlorés.

L'invention vise à remédier aux inconvénients des procédés connus en fournissant un procédé qui réalise une délignification efficace de la pâte chimique écrue qui permette l'obtention de pâtes présentant de hautes qualités intrinsèques sans nécessiter l'emploi de réactifs chlorés.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour la délignification d'une pâte à papier chimique au moyen d'une séquence d'étapes de traitement exempte de réactifs chlorés selon laquelle on met en oeuvre des réactifs choisis parmi l'oxygène, les séquestrants des ions métalliques et le peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce que la séquence comporte les étapes successives suivantes :

20

O Q P A

où O désigne une étape de traitement à l'oxygène,

Q désigne une étape de décontamination de la pâte en ses ions métalliques,

P désigne une étape de traitement au peroxyde d'hydrogène alcalin, et

25

A désigne une étape de traitement avec un peroxyacide.

Selon l'invention, par pâte à papier chimique, on entend désigner les pâtes ayant subi un traitement délignifiant en présence de réactifs chimiques tels que le sulfure de sodium en milieu alcalin (cuisson kraft ou au sulfate), l'anhydride sulfureux ou un sel métallique de l'acide sulfureux en milieu acide (cuisson au sulfite ou au bisulfite). Les pâtes semi-chimiques telles que celles où la cuisson a été réalisée à l'aide d'un sel de l'acide sulfureux en milieu neutre (cuisson au sulfite neutre encore appelée cuisson NSSC) peuvent aussi être blanchies par le procédé selon l'invention, de même que les pâtes

35

obtenues par des procédés utilisant des solvants, telles que les pâtes ORGANOSOLV, ALCELL<sup>®</sup>, ORGANOCELL<sup>®</sup> et ASAM décrites dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, vol. A18, 1991, pages 568 et 569.

5 L'invention s'adresse particulièrement aux pâtes ayant subi une cuisson kraft. Tous les types de bois utilisés pour la production de pâtes chimiques conviennent pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention et, en particulier ceux utilisés pour  
10 les pâtes kraft, à savoir les bois résineux comme, par exemple, les diverses espèces de pins et de sapins et les bois feuillus comme, par exemple, le hêtre, le chêne, l'eucalyptus et le charme.

Selon l'invention, la première étape de la séquence de traitement est une étape à l'oxygène (étape 0). Cette étape à  
15 l'oxygène s'effectue par mise en contact de la pâte avec de l'oxygène gazeux sous une pression comprise entre 20 et 1000 kPa en présence d'un composé alcalin en quantité telle que le poids de composé alcalin par rapport au poids de pâte sèche soit compris entre 0,5 et 5 %. La température de l'étape à l'oxygène  
20 doit généralement être supérieure à 70 °C et, de préférence, à 80 °C. Il convient aussi que cette température soit habituellement inférieure à 130 °C et, de préférence, à 120 °C. La durée du traitement par l'oxygène doit être suffisante pour que la réaction de l'oxygène avec la lignine contenue dans la pâte soit  
25 complète. Elle ne peut cependant pas excéder trop fortement ce temps de réaction sous peine d'induire des dégradations dans la structure des chaînes cellulosiques de la pâte. En pratique, elle sera supérieure à 30 minutes et, de préférence, à 40 minutes. Habituellement, elle sera aussi inférieure à 120  
30 minutes et, de préférence, à 80 minutes. Le traitement de la pâte par l'oxygène peut aussi se faire en présence d'un agent protecteur de la cellulose tel que les sels solubles de magnésium, les agents séquestrants organiques comme les acides polycarboxyliques ou phosphoniques. Les sels de magnésium sont  
35 préférés, en particulier, le sulfate de magnésium heptahydraté employé à raison de 0,02 à 1 % en poids par rapport à la pâte

sèche.

La consistance en pâte lors de l'étape 0 n'est généralement pas inférieure à 8 % en poids de matières sèches et, de préférence, pas inférieure à 10 %. Cette consistance ne dépasse habituellement pas 30 % en poids de matières sèches et, de préférence, 25 %.

En variante, l'étape 0 peut aussi être effectuée en présence de peroxyde d'hydrogène (étape 0p). La quantité de peroxyde d'hydrogène que l'on peut incorporer à l'étape 0 n'est généralement pas inférieure à 0,2 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour 100 g de pâte sèche et, le plus souvent, pas inférieure à 0,5 g. De même on ne dépassera habituellement pas 2,5 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour 100 g de pâte sèche et, le plus souvent, pas 2 g.

*chelatant*  
15

Selon l'invention, la deuxième étape de traitement est une étape de décontamination de la pâte en ses ions métalliques (étape Q). Selon l'invention, l'étape Q consiste à traiter la pâte par au moins un agent séquestrant tel qu'un phosphate ou polyphosphate inorganique, comme, par exemple, un pyrophosphate ou un métaphosphate de métal alcalin, un polycarboxylate ou un aminopolycarboxylate organique comme, par exemple, les acides tartrique, citrique, gluconique, diéthylènetriaminépentaacétique, cyclohexanediaminetétraacétique et leurs sels, l'acide poly- $\alpha$ -hydroxyacrylique et ses sels ou un polyphosphonate organique comme les acides éthylènediaminetétraméthylènephosphonique, diéthylènetriaminépenta(méthylènephosphonique), cyclohexanediaminetétraméthylènephosphonique et leurs sels. L'acide diéthylènetriaminépentaacétique (DTPA) a donné d'excellents résultats.

*Acid*

L'étape Q peut aussi, en variante, consister en un traitement par un acide exempt d'un séquestrant. Par acide, on entend désigner les anhydrides ou les acides inorganiques tels que l'anhydride sulfureux et les acides sulfurique, sulfureux, chlorhydrique, et nitrique ou leurs sels acides, ainsi que les acides organiques tels que les acides carboxyliques ou phosphoniques ou leurs sels acides. L'anhydride sulfureux ou les bisulfites de métal alcalin ou alcalino-terreux conviennent bien. Par bisulfite on entend désigner les sels acides de l'acide sulfureux

répondant à la formule  $Me(HSO_3)_n$ , dans laquelle Me symbolise un atome de métal de valence n, n étant un nombre entier valant 1 ou 2.

Lorsqu'un séquestrant est présent, on peut aussi ajouter une faible quantité d'acide à l'étape Q.

La quantité d'acide à mettre en oeuvre dépendra du type de bois et de la quantité d'impuretés métalliques qu'il contient. En général, on mettra en oeuvre une quantité d'acide telle que le pH de la pâte soit supérieur à environ 5 et, de préférence, environ 5,5. De même, on ajustera souvent la quantité d'acide pour que le pH ne dépasse pas 7 et, de préférence, pas 6,5. Lorsque l'étape Q est exempte de séquestrant, le pH sera réglé de manière à rendre le milieu sensiblement plus acide, c'est-à-dire, inférieur à pH 5 et, de préférence à 4,5. Généralement, on évitera, afin de ne pas dégrader la pâte, de descendre en dessous de pH 2,0 et, de préférence, en dessous de pH 2,5.

Lorsqu'il est présent, le séquestrant est généralement mis en oeuvre à l'étape Q en quantité inférieure à 1,5 g de séquestrant pour 100 g de pâte sèche. Le plus souvent, cette quantité est inférieure à 1,0 g de séquestrant pour 100 g de pâte sèche.

L'étape Q s'effectue généralement à une pression voisine de la pression atmosphérique et à une température suffisante pour assurer une consommation efficace de l'acide et/ou du séquestrant et, dans le même temps pas trop élevée pour ne pas dégrader la cellulose et ne pas grever le coût énergétique des moyens de chauffage mis en oeuvre dans ladite étape. En pratique, une température d'au moins 40 °C et, de préférence, d'au moins 50 °C convient bien. De même, il est avantageux que la température ne dépasse pas 100 °C et, de préférence pas 90 °C. Les meilleurs résultats ont été obtenus à environ 60 °C.

La durée de l'étape Q doit être suffisante pour assurer une réaction complète. Bien que des durées plus longues soient sans influence sur le taux de délignification de la pâte ainsi que sur ses qualités de résistance intrinsèques, il n'est pas conseillé de prolonger la durée de la réaction au-delà de celle nécessaire

acide  
chélatant 5

acide + chélatant  
pH 10

5-7  
5.5-6.5

acid only 15  
2-5.0

Q  
1.5g - 100g / 20 min  
atm - p  
40 °C - 100 °C  
prot 25  
60 °C  
15 min

prot 15 min - 30 min  
15 - 40 min 35

à l'achèvement de la réaction de façon à limiter les coûts d'investissement et les coûts énergétiques de chauffage de la pâte. En pratique, la durée du prétraitement peut varier dans de larges proportions selon le type d'équipement utilisé, le choix de l'acide, la température et la pression, par exemple de 15 minutes environ à plusieurs heures. Des durées d'au moins 10 minutes et, de préférence, d'au moins 15 minutes sont en général suffisantes. De même, il importe que les durées de prétraitement ne dépassent pas 60 minutes et, de préférence pas 40 minutes.

5 Une durée d'environ 30 minutes a donné d'excellents résultats.

10

L'étape Q s'effectue généralement à une consistance en pâte d'au moins 2 % de matières sèches et, de préférence, d'au moins 2,5 % de matières sèches. Le plus souvent, cette consistance ne dépasse pas 15 % et, de préférence pas 10 %. La consistance d'environ 3 % de matières sèches a donné d'excellents résultats.

Selon l'invention, la troisième étape de traitement est une étape au peroxyde d'hydrogène alcalin (étape P). La nature de l'alcali doit être telle que celui-ci présente une bonne efficacité d'extraction de la lignine oxydée en même temps qu'une bonne solubilité. Un exemple d'un tel alcali est l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse. La quantité d'alcali à mettre en oeuvre doit être suffisante pour maintenir le pH au-dessus de 10 et, de préférence au-dessus de 11. La quantité d'alcali doit aussi être ajustée pour assurer une consommation complète du peroxyde à la fin de la réaction. En pratique, des quantités d'alcali comprises entre 1 et 3 g d'alcali pour 100 g de pâte sèche conviennent bien. On utilisera, en plus de ces quantités d'alcali une quantité de peroxyde d'hydrogène supérieure à 0,3 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/100 g de pâte sèche et, de préférence, supérieure à 0,5 g/100 g de pâte sèche. Il convient aussi que les quantités de peroxyde d'hydrogène soient généralement inférieures à 5,0 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/100 g de pâte sèche et, de préférence, inférieures à 4,0 g/100 g de pâte sèche.

15

20

25

30

La température de l'étape P doit être ajustée de façon à rester au moins égale à 50 °C et, de préférence à 70 °C. Elle doit aussi ne pas dépasser 100 °C et, de préférence, ne pas

Cons.  
2 - 15%

3rd stage  
P

P temp  
50-100°C  
90-600 min  
5-40% cons.

dépasser 95 °C. Une température de 90 °C a donné d'excellents résultats.

La durée de l'étape P doit être suffisante pour que la réaction de blanchiment soit aussi complète que possible. Elle ne peut cependant pas excéder trop fortement ce temps de réaction sous peine d'induire une rétrogradation de la blancheur de la pâte. En pratique, elle sera fixée à une valeur d'au moins 60 minutes et, de préférence, d'au moins 90 minutes. Elle devra aussi le plus souvent ne pas dépasser 600 et, de préférence, 500 minutes. Une combinaison des conditions de température et de durée d'environ 90 °C et d'environ 120 minutes a donné de bons résultats.

La consistance de l'étape P est généralement choisie inférieure ou égale à 40 % en poids de matières sèches et, de préférence, à 30 % de matières sèches. Elle ne sera souvent pas inférieure à 5 % et, de préférence, pas inférieure à 8 %. Une consistance de 10 % a donné de bons résultats.

Une variante intéressante au procédé selon l'invention consiste à introduire dans l'étape P de l'oxygène gazeux, en mélange avec le peroxyde d'hydrogène (étape Po ou Op).

Selon l'invention, la quatrième étape de la séquence de traitement est une étape au peroxyacide (étape A). Par peroxyacide, on entend désigner tous les acides comportant dans leur molécule au moins un groupe perhydroxyle -O-O-H ou encore un sel d'ammonium ou d'un métal quelconque de cet acide. Les peroxyacides selon l'invention peuvent indifféremment appartenir à la famille des peroxyacides inorganiques ou organiques.

Selon une première variante de l'invention, le peroxyacide est un peroxyacide inorganique. Les peroxyacides inorganiques conformes à l'invention peuvent comporter un ou plusieurs groupes perhydroxyle. Les peroxyacides inorganiques comportant un seul groupe perhydroxyle sont cependant préférés. Des exemples de tels peroxyacides inorganiques sont les peroxyacides sulfurique, sélénique, tellurique, phosphoriques, arsénique et silicique. De bons résultats ont été obtenus avec l'acide monoperoxy-sulfurique.

Lorsque le peroxyacide inorganique est l'acide monoperoxy-

sulfurique, on utilise de préférence une solution aqueuse d'acide de Caro qui contient généralement du peroxyde d'hydrogène en faible quantité et un excès important d'acide sulfurique en mélange avec l'acide monoperoxysulfurique. Des solutions aqueuses contenant 25 à 40 % en poids d'acide monoperoxysulfurique, 1 à 5 % en poids de peroxyde d'hydrogène et 40 à 60 % d'acide sulfurique conviennent bien. Il est cependant recommandé de maintenir la teneur en peroxyde d'hydrogène à une valeur basse, par rapport à celle de l'acide monoperoxysulfurique, de préférence celle pour laquelle le rapport pondéral acide peroxymonosulfurique / peroxyde d'hydrogène est supérieur à 10, afin de préserver les propriétés mécaniques de la pâte traitée.

Selon une deuxième variante de l'invention, le peroxyacide est un peroxyacide organique. Les peroxyacides organiques conformes à l'invention sont sélectionnés parmi l'acide performique et les peroxyacides aliphatiques ou aromatiques.

Lorsque le peroxyacide organique est un peroxyacide aliphatique, il est sélectionné parmi les peroxyacides comportant de un à trois groupes percarboxyliques.

Les peroxyacides aliphatiques comportant un seul groupe percarboxylique comprennent généralement une chaîne alkyle saturée linéaire ou ramifiée de moins de 11 atomes de carbone et, de préférence, de moins de 6 atomes de carbone. Des exemples de tels peroxyacides sont les acides peroxyacétique, peroxypropanoïque, peroxybutanoïques et peroxy-pentanoïques. L'acide peroxyacétique est particulièrement préféré en raison de son efficacité et de la relative simplicité de ses méthodes de préparation.

Les peroxyacides aliphatiques comportant deux et trois groupes percarboxyliques sont sélectionnés parmi les di- et triperoxyacides carboxyliques comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée de moins de 16 atomes de carbone. Dans le cas des diperoxyacides, on préfère que les deux groupements percarboxyliques substituent des atomes de carbone situés en position alpha-omega l'un par rapport à l'autre. Des exemples de tels diperoxyacides sont l'acide 1,6-diperoxyhexanedioïque, l'acide 1,8-diperoxyoctanedioïque et l'acide 1,10-diperoxydécanedioïque,

et l'acide 1,12-diperoxydodécanedioïque. Un exemple de triperoxyacide est l'acide triperoxycitrique.

Les peroxyacides aromatiques sont sélectionnés parmi ceux qui comportent au moins un groupement peroxycarboxylique par noyau benzénique. De préférence, on choisira les peroxyacides aromatiques qui ne comportent qu'un seul groupement peroxycarboxylique par noyau benzénique. Un exemple d'un tel acide est l'acide peroxybenzoïque.

Une autre variante du procédé selon l'invention consiste à choisir un peroxyacide organique substitué par tout substituant fonctionnel organique. Par substituant fonctionnel organique, on entend désigner un groupement fonctionnel tel que le groupement carbonyle (cétone, aldéhyde ou acide carboxylique), le groupement alcool, les groupements contenant de l'azote tels que les groupements nitrile, nitro, amine et amide, les groupements contenant du soufre tels que les groupements sulfo et mercapto.

Des mélanges de différents peroxyacides inorganiques et/ou organiques sont également bien adaptés.

Le peroxyacide peut indifféremment être mis en oeuvre à l'état d'une solution de peroxyacide ou encore sous forme d'une solution d'un sel d'ammonium, de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux de ce peroxyacide. Par solution on entend désigner une solution dans l'eau ou dans un solvant organique. Les mélanges de solvants organiques conviennent également pour la mise en solution des peroxyacides conformément à l'invention, de même que les mélanges d'eau avec un ou de plusieurs solvants organiques miscibles à l'eau. Les solutions aqueuses sont préférées.

La quantité de peroxyacide à mettre en oeuvre dans l'étape A peut varier dans une large gamme. Elle dépend du type de bois utilisé et de l'efficacité des traitements de cuisson et de déli- gnification qui ont précédé. En pratique, on met généralement en oeuvre une quantité de peroxyacide qui n'est pas inférieure à 0,2 g d'équivalent  $H_2O_2$  pour 100 g de pâte sèche et, de préfé- rence, pas inférieure à 0,5 g/100 g pâte sèche. Par équivalent  $H_2O_2$ , on entend désigner la quantité de peroxyde d'hydrogène qui



contient une quantité identique d'oxygène actif. Habituellement, on ne dépassera pas une quantité de peroxyacide de 3 g d'équivalent  $H_2O_2$  pour 100 g de pâte sèche et, de préférence, 2 g d'équivalent  $H_2O_2/100$  g pâte sèche.

5 L'étape A de traitement au peroxyacide peut aussi être réalisée en présence d'un ou plusieurs additifs compatibles avec les peroxyacides tels que, par exemple, des tensioactifs, des stabilisants du peroxyacide, des inhibiteurs de dépolymérisation des fibres cellulosiques et des agents anti-corrosion. Des exemples  
10 de tels additifs sont les tensio-actifs anioniques, les tensio-actifs non-ioniques, les sels solubles de Mg et les séquestrants des ions métalliques. En règle générale, lorsqu'ils sont présents, la quantité de ces additifs mise en oeuvre ne dépasse pas 3 g pour 100 g de pâte sèche et, de préférence, ne dépasse  
15 pas 2,5 g pour 100 g de pâte sèche.

L'étape A de traitement au peroxyacide selon l'invention peut s'effectuer dans une large gamme de températures. En général, on effectuera le traitement au peroxyacide à une température d'au moins 40 °C et, de préférence d'au moins 60 °C. De  
20 même, cette température ne dépasse généralement pas 100 °C et, de préférence, pas 95 °C. Une température de 90 °C a conduit à de bons résultats.

Généralement, on effectue le traitement avec le peroxyacide organique à pression atmosphérique. La durée de ce traitement  
25 dépend de la température et de l'essence du bois ayant servi à préparer la pâte, ainsi que de l'efficacité de la cuisson et des étapes qui ont précédé. Des durées comprises entre environ 60 minutes et environ 500 minutes conviennent bien. Une durée de 120 minutes a donné d'excellents résultats.

30 Le pH de l'étape A de traitement au peroxyacide peut se situer aussi bien dans la gamme des pH acides que des pH alcalins. On préfère cependant les pH modérément acides. En pratique, on préfère fixer le pH initial à une valeur d'au moins 3,5. On ne dépassera généralement pas un pH initial de 5. Un pH  
35 initial de 4 a conduit à de bons résultats.

La consistance en pâte de l'étape A de traitement au peroxy-

acide est généralement choisie inférieure ou égale à 40 % en poids de matières sèches et, de préférence, à 30 % de matières sèches. Elle ne sera souvent pas inférieure à 5 % et, de préférence, pas inférieure à 8 %. Une consistance de 10 % a donné de bons résultats.

Il peut être intéressant, en variante, de faire précéder la séquence d'étapes de traitement selon l'invention par au moins un lavage ou une étape de prétraitement décontaminant au moyen d'une solution aqueuse acide et/ou d'une solution d'un séquestrant des ions métalliques (étape Q). Ce lavage ou cette étape a pour but d'extraire de la pâte les impuretés présentes sous forme d'ions métalliques qui sont nuisibles au bon déroulement des opérations de blanchiment et/ou de délignification. Tous les acides inorganiques ou organiques utilisés en solution aqueuse, seuls ou en mélange conviennent. Les acides forts inorganiques tels que, par exemple, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique conviennent bien.

Il est avantageux que le lavage ou le prétraitement décontaminant acide soit réalisé en présence d'un agent séquestrant des ions métalliques. A cette fin, les acides organiques de la classe des acides aminopolycarboxyliques ou aminopolyphosphoniques ou leurs sels de métaux alcalins de même que les mélanges de ces acides ou leurs sels avec les acides forts inorganiques cités plus haut conviennent particulièrement bien. Des exemples d'acides aminopolycarboxyliques adéquats sont l'acide diéthylènetriaminopentaacétique, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide cyclohexanediaminetétraacétique (CDTA) et l'acide nitrilotriacétique (NTA). L'acide diéthylènetriaminopentaacétique (DTPA) est préféré. Des exemples d'acides aminopolyphosphoniques sont l'acide diéthylènetriaminopenta(méthylènegosphonique) (DTPMPA), l'acide éthylènediaminetétra(méthylènegosphonique) (EDTMPA), l'acide cyclohexanediaminetétraméthylènegosphonique (CDTMPA) et l'acide nitrilotri(méthylènegosphonique). Le DTPMPA est préféré.

Les conditions opératoires du prétraitement décontaminant ne sont pas critiques. Elles doivent être déterminées dans

précède  
séquence  
with  
Acid wash  
10

20  
acid  
sequestrant  
or wash  
with  
inorganic  
25

chaque cas particulier en fonction du type de pâte à papier et de l'appareillage dans lequel s'effectue le traitement. D'une manière générale, il convient de fixer le choix de l'acide et la quantité mise en oeuvre pour imposer au milieu un pH inférieur à 7, par exemple compris entre environ 1 et environ 6,5. Des pH spécialement avantageux sont ceux compris entre environ 3,0 et environ 6,0. La température et la pression ne sont pas critiques, la température ambiante et la pression atmosphérique convenant généralement bien. La durée du prétraitement peut varier dans de larges proportions selon le type d'équipement utilisé, le choix de l'acide, la température et la pression, par exemple de 15 minutes environ à plusieurs heures.

Selon l'invention, il est aussi possible de faire suivre la séquence d'étapes de traitement par une étape de délignification supplémentaire d'extraction alcaline au moyen d'un hydroxyde ou d'un carbonate d'un métal alcalin ou alcalino-terreux (étape E). On peut également la faire suivre par une étape au peroxyde d'hydrogène (étape P). On peut aussi la faire suivre par une étape d'extraction alcaline renforcée par du peroxyde d'hydrogène (étape Ep), par de l'oxygène (étape Eo), ou par les deux réactifs oxygène et peroxyde d'hydrogène en même temps (étape Eop).

Lorsque l'on vise l'obtention d'une pâte à papier délignifiée et blanchie jusqu'à de hauts niveaux de blancheur, il est aussi possible, en variante, de compléter le procédé de délignification selon l'invention par une ou plusieurs étapes de blanchiment dans lesquelles on met en oeuvre des réactifs connus sélectionnés parmi le peroxyde d'hydrogène, le dioxyde de chlore et l'hypochlorite de sodium.

Le procédé conforme à l'invention s'applique à la délignification de toute espèce de pâte chimique. Il convient bien pour délignifier les pâtes kraft et les pâtes au sulfite. Il est particulièrement bien adapté au traitement des pâtes kraft.

Les exemples qui suivent sont donnés dans le but d'illustrer l'invention, sans pour autant en limiter sa portée.

**Exemples 1R et 2R (non conformes à l'invention)**

Un échantillon de pâte de résineux ayant subi une cuisson

can follow  
sequence  
with  
E, P  
E, Ep, Eop  
E, Eo, Eop

can supplement  
5 stages  
process  
in one or  
more bleaching  
stages = H  
P, D, 30

kraft (blancheur initiale 27,9 °ISO mesurée selon la norme ISO 2470 (1977), indice kappa 26,7 mesuré selon la norme SCAN C1-59 (1959) et degré de polymérisation 1680 exprimé en nombre d'unités glucosiques et mesuré selon la norme SCAN C15-62 (1962) a été traité suivant une séquence de 2 étapes commençant par une étape à l'oxygène gazeux sous pression (étape 0), suivie par une étape avec de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) en milieu acide (étape Q).

Les conditions opératoires des deux premières étapes communes aux 2 exemples 1R et 2R ont été les suivantes :

1re étape : étape à l'oxygène (étape 0) :

pression, kPa :	600
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	4
teneur en $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , g/100g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	120
durée, min :	60
consistance, % en poids de matière sèche :	12

2e étape : étape au DTPA (étape Q) :

teneur en DTPA, g/100g pâte sèche :	0,5
température, degrés C :	60
durée, min :	30
consistance, % en poids de matière sèche :	3

On a ensuite effectué un traitement au moyen de la même quantité de peroxyde d'hydrogène appliqué en une étape unique (exemple 1R) ou en deux étapes successives (exemple 2R).

		<u>Exemple 1R</u>	<u>Exemple 2R</u>
	<u>3e étape</u> : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :		
	teneur en $H_2O_2$ , g/100g pâte sèche :	4	2
	teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	3,2	2,2
	température, degrés C :	90	90
	durée, min :	120	120
	consistance, % en poids de matière sèche :	10	10
	<u>4e étape</u> : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :		
	teneur en $H_2O_2$ , g/100g pâte sèche :	-	2
	teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	-	2,2
	température, degrés C :	-	90

durée, min : - 120  
consistance, % en poids de matière sèche : - 10

A l'issue du traitement, on a mesuré l'indice kappa de la pâte obtenue ainsi que son degré de polymérisation et sa blancheur.

Les résultats obtenus sont donnés au tableau qui suit :

Exemple No.	Blancheur finale °ISO	Indice kappa	DP final
1R	76,5	6,3	1050
2R	77,6	5,7	990

Exemples 3 et 4 : (conformes à l'invention)

On a reproduit l'exemple 2R, en remplaçant cependant dans la quatrième étape le peroxyde d'hydrogène par de l'acide peroxyacétique (Exemple 3) ou par de l'acide monoperoxy sulfurique (acide de Caro, Exemple 4). Les conditions opératoires de température, durée et consistance ont été les mêmes qu'aux étapes 3 et 4 de l'exemple 2R. Le pH initial de la quatrième étape a été de 4 dans chacun des deux exemples 3 et 4.

Les quantités de réactif mises en oeuvre ont été les suivantes :

	<u>Exemple 3</u>	<u>Exemple 4</u>
teneur en $\text{CH}_3\text{-CO}_3\text{H}$ , g/100g pâte sèche :	2,24	-
teneur en $\text{H}_2\text{SO}_5$ , g/100g pâte sèche :	-	3,35
teneur en $\text{DTPMPNa}_7$ , g/100g pâte sèche :	1,0	-
teneur en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , g/100g pâte sèche :	-	0,5

où  $\text{DTPMPNa}_7$  symbolise le sel heptasodique de l'acide diéthylène-triaminepenta(méthylènegosphonique).

Les teneurs de 2,24 % de  $\text{CH}_3\text{-CO}_3\text{H}$  et de 3,35 % de  $\text{H}_2\text{SO}_5$  représentent une quantité d'oxygène actif équivalente à 1 % de peroxyde d'hydrogène, soit la moitié de ce qui a été introduit à la quatrième étape de l'exemple 2R.

L'acide de Caro utilisé à l'exemple 4 était une solution

OQPPA

aqueuse contenant 28,3 % en poids d'acide monoperoxy-sulfurique, 1,1 % en poids de peroxyde d'hydrogène et 57,8 % en poids d'acide sulfurique.

Les résultats obtenus ont été :

Exemple No.	Nature du peracide	pH final	Blancheur finale °ISO	Indice kappa final	DP final
3	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	3,5	75,8	3,4	1090
4	H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	2,5	71,0	3,4	1010

5 Exemples 5 et 6 : (conformes à l'invention)

La pâte obtenue aux exemples 3 et 4 a été soumise à une cinquième étape d'extraction alcaline en présence de 1,7 % de NaOH et 1 % de peroxyde d'hydrogène.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Exemple No.	Blancheur finale °ISO	Indice kappa final	DP final
5	85,1	2,1	1020
6	83,8	2,4	910

10

La quantité totale de réactifs oxydants mise en oeuvre dans les séquences des exemples 1R, 2R, 5 et 6 correspond à une même quantité d'oxygène actif équivalente à 4 g de peroxyde d'hydrogène pour 100g de pâte sèche. On voit que les séquences 5 et 6 selon l'invention permettent d'obtenir une pâte mieux déli-

15 gnifiée, de blancheur plus élevée et de degré de polymérisation comparable à celles des séquences O Q P et O Q P P de l'art antérieur.

dans la  
peroxyacé-  
(acide  
érature,  
t 4 de  
de 4

OQPPAEP

es

exemple 4

3,35

0,5

diéthylène-

e H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>

à 1 % de  
introduit à

solution

OQPP  
OQPP

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé pour la délignification d'une pâte à papier chimique au moyen d'une séquence d'étapes de traitement exempte de réactifs chlorés selon laquelle on met en oeuvre des réactifs choisis parmi l'oxygène, les séquestrants des ions métalliques et le peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce que ladite séquence comporte les étapes successives suivantes :

O Q P A

où O désigne une étape de traitement à l'oxygène,

Q désigne une étape de décontamination de la pâte en ses ions métalliques

P désigne une étape de traitement au peroxyde d'hydrogène alcalin

A désigne une étape de traitement avec un peroxyacide.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le peroxyacide est un peroxyacide inorganique.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le peroxyacide est un peroxyacide organique.

4 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le peroxyacide inorganique est de l'acide monoperoxy-sulfurique.

5 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le peroxyacide organique est de l'acide peroxyacétique.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la première étape à l'oxygène est effectuée en présence de peroxyde d'hydrogène.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on réalise avant l'étape de traitement à l'oxygène une étape de traitement préliminaire avec un séquestrant des ions métalliques.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on fait suivre la séquence d'étapes de

- 17 -

traitement par une étape d'extraction alcaline au moyen d'un hydroxyde ou d'un carbonate d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

5 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'étape d'extraction alcaline est effectuée en présence d'oxygène et/ou de peroxyde d'hydrogène.

10 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on fait suivre la séquence d'étapes de traitement délignifiant par une ou plusieurs étapes de blanchiment dans lesquelles on met en oeuvre des réactifs connus sélectionnés parmi le peroxyde d'hydrogène, le dioxyde de chlore et l'hypochlorite de sodium.

15 11 - Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 à la délignification et au blanchiment des pâtes kraft et des pâtes au sulfite.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/EP 94/00546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 D21C9/16 D21C9/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP,A,0 578 305 (SOLVAY INTEROX) 12 January 1994 see example 4 ---	1,3,5, 8-11
Y	EP,A,0 480 469 (REPAP TECHNOLOGIES INC.) 15 April 1992 see claims; examples 7,9 ---	1,10,11
A	---	3,5,7-9
Y	EP,A,0 512 590 (EKA NOBEL AB) 11 November 1992 cited in the application see the whole document ---	1,10,11
A	WO,A,92 21814 (INTEROX INTERNATIONAL) 10 December 1992 see the whole document ---	1,2,4, 8-11
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May 1994

Date of mailing of the international search report

30.05.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31) 70 370 3000

Authorized officer

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9118, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E37, AN 91-127527 & JP,A,3 064 589 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL KK) 19 March 1991 see abstract  -----	1,3,5,7, 8,11

EP-A-0578305	12-01-94	AU-B-	4170693	13-01-94
		CA-A-	2099513	07-01-94
-----				
EP-A-0480469	15-04-92	AU-A-	8575691	30-04-92
		CA-A-	2053035	13-04-92
-----				
EP-A-0512590	11-11-92	SE-B-	468355	21-12-92
		AU-B-	641858	30-09-93
		AU-A-	1514892	11-03-93
		AU-B-	4204393	21-10-93
		CA-A-	2102713	31-10-92
		EP-A-	0554965	11-08-93
		JP-A-	5148785	15-06-93
		SE-A-	9101300	31-10-92
-----				
WO-A-9221814	10-12-92	BE-A-	1004974	09-03-93
		AU-A-	1877592	08-01-93
		EP-A-	0587822	23-03-94
-----				

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 5 D21C9/16 D21C9/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 5 D21C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	EP,A,0 578 305 (SOLVAY INTEROX) 12 Janvier 1994 voir exemple 4 ---	1,3,5, 8-11
Y	EP,A,0 480 469 (REPAP TECHNOLOGIES INC.) 15 Avril 1992 voir revendications; exemples 7,9 ---	1,10,11
A	---	3,5,7-9
Y	EP,A,0 512 590 (EKA NOBEL AB) 11 Novembre 1992 cité dans la demande voir le document en entier ---	1,10,11
A	WO,A,92 21814 (INTEROX INTERNATIONAL) 10 Décembre 1992 voir le document en entier ---	1,2,4, 8-11
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 Mai 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14.05.94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bernardo Noriega, F

## C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p> <b>DATABASE WPI</b>  Section Ch, Week 9118,  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class E37, AN 91-127527  &amp; JP,A,3 064 589 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL  KK) 19 Mars 1991  voir abrégé  <p style="text-align: center;">-----</p> </p>	<p> 1,3,5,7,  8,11 </p>

au rapport de recherche	publication	membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0578305	12-01-94	AU-B- 4170693 CA-A- 2099513	13-01-94 07-01-94
EP-A-0480469	15-04-92	AU-A- 8575691 CA-A- 2053035	30-04-92 13-04-92
EP-A-0512590	11-11-92	SE-B- 468355 AU-B- 641858 AU-A- 1514892 AU-B- 4204393 CA-A- 2102713 EP-A- 0554965 JP-A- 5148785 SE-A- 9101300	21-12-92 30-09-93 11-03-93 21-10-93 31-10-92 11-08-93 15-06-93 31-10-92
WO-A-9221814	10-12-92	BE-A- 1004974 AU-A- 1877592 EP-A- 0587822	09-03-93 08-01-93 23-03-94